

REC'D 1.2 AUG 2003

WIPO PCT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 26 295.0

Anmeldetag:

13. Juni 2002

Anmelder/Inhaber:

Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich/DE

Bezeichnung:

Wärmedämmschicht aus einem komplexen

Perowskit

IPC:

C 04 B, F 16 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

> München, den 27. Juni 2003 **Deutsches Patent- und Markenamt** Der Präsident Im Auftrag

15

20

25



Beschreibung

Wärmedämmschicht aus einem komplexen Perowskit

Die Erfindung betrifft eine Wärmedämmschicht, die aus einem komplexen Perowskiten aufgebaut ist.

Stand der Technik

Zur Erhöhung des Wirkungsgrades stationärer und fliegender Gasturbinen werden heute immer höhere Gastemperaturen in diesen Maschinen angestrebt. Hierzu werden Bauteile der Turbinen mit Wärmedämmschichten (WDS) versehen, die in der Regel aus Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) bestehen. Eine Haftvermittlerschicht (HVS) aus einer MCrAly-Legierung (M = Co, Ni) oder einer Aluminidschicht zwischen dem Substrat und der Wärmedämmschicht dient hauptsächlich dem Oxidationsschutz des Substrates. Mit diesen Systemen können heute Oberflächentemperaturen der Turbinenbauelemente bis zu 1200°C realisiert werden.

Eine weitere Erhöhung auf über 1300°C wird angestrebt, ist jedoch mit den gängigen Werkstoffen, insbesondere mit YSZ nicht realisierbar ist. Das über Plasmaspritzen oder Elektronenstrahlverdampfung abgeschiedene Zirkonoxid unterliegt bei Temperaturen über 1200°C einer Phasenumwandlung sowie beschleunigten Sintervorgängen, die innerhalb der Betriebszeit zu einer Schädigung der Schicht führt. Bei gleicher Wärmeleitfähigkeit der Wärmedämmschicht und gleicher Schichtdicke führen höhere Oberflächentemperaturen auch zu höheren Temperaturen in

20

. 25

30

der Haftvermittlerschicht und dem Substrat. Diese Temperatursteigerung führt ebenfalls zu einer beschleunigten Schädigung des Werkstoffverbundes.

Aus diesen Gründen wird weltweit nach neuen Materialien gesucht, die das teilstabilisierte Zirkonoxid als Material für eine Wärmedämmschicht ablösen könnten.

Aus DE 100 56 617 A1 ist bekannt, Selten-Erden Perowskite mit La, Ce, Pr, oder Nd auf der A-Position und Er, Tm, Yb oder Lu auf der B-Position als Materialien für Wärmedämmschichten einzusetzen. Sie zeichnen sich durch eine hohe Schmelztemperatur aus, die je nach Material oberhalb von 1800°C, insbesondere sogar oberhalb von 2000°C liegen. Bis zu dem Bereich, indem der Werkstoff seine Schmelztemperatur erreicht, zeigt ein solcher Werkstoff keine Phasenumwandlung und kann damit für entsprechende Zwecke, insbesondere als Wärmedämmschicht, eingesetzt werden. Eine weitere Eigenschaft dieser vorgenannten Perowskite ist deren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von typischerweise mehr als 8,5 * 10 6 K 1. Ferner ist auch eine geringe Wärmeleitfähigkeit von weniger als 2,2 W/mK für den Einsatz als

Perowskite mit diesen Eigenschaften eignen sich besonders gut als Wärmedämmschicht auf einem metallischen Substrat, da der angepasste thermische Ausdehnungskoeffizient mechanische Spannungen zwischen den beiden Materialien bei Temperaturerhöhung verringert und die geringe Wärmeleitfähigkeit ein Überhitzen des Substrates regelmäßig verhindert.

Wärmedämmschicht vorteilhaft.

25

Weiterhin ist eine komplexe Perowskitfamilie mit der allgemeinen Form $A^{2+}(B^2_{1/3}{}^+B^{5+}_{2/3})\,O_3$ bekannt, die aufgrund ihrer Temperaturen ausgleichenden Wirkung und als verlustarme Dielektrika Verwendung in vielen drahtlosen Kommunikationsvorrichtungen finden

Aufgabe und Lösung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Wärmedämmschicht aus geeigneten Materialen zur Verfügung zu stellen, welche die Anforderungen an eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, eine hohe Sintertemperatur gleichzeitig eine gute Phasenstabilität bis zu Temperaturen über 1300°C erfüllt. Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung thermisch beanspruchte Bauteile mit einer solchen Wärmedämmschicht zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird gelöst durch einen Wärmeschutzschicht mit der Gesamtheit der Merkmale des Hauptanspruchs sowie durch die Verwendung dieser Wärmedämmschichten auf der Oberfläche von Bauteilen gemäß Nebenanspruch. Vorteilhafte Ausführungsformen ergeben sich aus den jeweils darauf rückbezogenen Ansprüchen.

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist eine Wärmeschutzschicht aus einem Wärmedämmstoff mit einer komplexen Perowskitstruktur, mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 2500°C, mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizieneten

von mehr als 8*10⁻⁶ K⁻¹ sowie mit einer Sintertemperatur von mehr als 1400°C. Dieser Wärmedämmstoff zeichnet sich darüber hinaus durch eine komplexe Perowskit-Struktur aus, die die folgende allgemeine Formel aufweist:

 A_{1+r} ($B'_{1/3+x}B''_{2/3+y}$) O_{3+z} mit A=Ba, Sr, Ca, B'=Mg, B''=Ta, Nb

oder

5

10

15

20

25

30

 A_{1+r} $(B'_{1/2+x}B''_{1/2+y})$ O_{3+z} mit A = Ba, Sr, Ca, B' = Al, La, B'' = Ta, Nb,

aufweist und wobei -0.1 < r, x, y, z < 0.1 ist.

Es wurde gefunden, dass im Unterschied zu vielen anderen Materialien aus der Klasse der Perowskite diese Wärmedämmstoffe in geordneter Form eine Lagen-Struktur ausbilden, in der sich Lagen von B' und B' Atomen entsprechend der Stöchiometrie abwechseln. Auch drei oder mehr Atome auf den B-Plätzen sind bei ungefährer Einhaltung der Stöchiometrie möglich, ebenso eine Mischung der Atome—auf den—A-Plätzen—Eine—gewisse—Abweichung—von der Stöchiometrie im Bereich bis 5 % ist tolerierbar.

Ebenso sind Zusätze im Prozentbereich von solchen Fremdkationen möglich, die nicht zu stark im Ionenradius von den ursprünglichen Kationen abweichen. Die Wärmedämmstoffe besitzen vorteilhaft einen hohen Ausdehnungskoeffizienten von mehr als 8*10⁻⁶/K und eine geringe Sinterneigung. Typische Sintertemperaturen dieser Stoffe liegen regelmäßig oberhalb von 1400°C.

15

20

25

Alle Wärmedämmstoffe weisen eine hohe Phasenstabilität bis oberhalb von 1350 °C auf. Die thermische Leitfähigkeit dieser Perowskite ist für den Einsatz als Wärmedämmstoff ebenfalls sehr günstig, da sie mit weniger als 3 W/m/K besonders niedrig ausfällt.

Ferner liegen die Schmelzpunkte dieser Wärmedämmstoffe regelmäßig oberhalb von 2000°C, teilweise auch oberhalb von 2500°C. Zusätzlich tritt bei dieser Klasse noch eine mittlere bis große Differenz zwischen den Kationenmassen auf, was zusätzlich die thermische Leitfähigkeit verringert.

All diese Eigenschaften lassen die vorgenanten Materialien für die Anwendung als Wärmedämmschicht-Material sehr geeignet erscheinen.

Ein besonders vorteilhafter Vertreter aus der Gruppe der vorgenannten Wärmedämmstoffe ist Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃. Eine aus diesem Material aufgebaute Wärmeschutzschicht weist einen Schmelzpunkt von etwa 3000 °C und eine nur sehr geringe Sinterneigung auf.

Spezieller Beschreibungsteil

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und einer Figur näher erläutert, ohne dass der Gegenstand der Erfindung dadurch beschränkt wird.

1. Eigenschaften des Wärmedämmstoffes Eine besonders geeignete Wärmedämmschicht aus dem vorteilhaften Wärmedämmstoff mit der Zusammensetzung Ba (Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ wurde zunächst durch eine Festkörperre-aktion aus BaCO₃, MgO und Ta₂O₅ hergestellt. Nach dem Pressen wurde das Material bei 1600°C für mehrere Stunden gesintert ohne dass eine merkliche Sinterschrumpfung eintrat. Dies bestätigt die für die Anwendung als Wärmedämmschicht erforderliche geringe Sinterneigung dieses Materials.

Im Anschluss wurde ein Dilatometerversuch durchgeführt. Die Figur zeigt das Ergebnis. Der Wärmedämmstoff weist eine thermische Ausdehnung bei 1000 °C von 10,4 *10⁻⁶/K. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Standardmaterial YSZ und demnach ebenfalls sehr günstig für eine Anwendung als Wärmedämmschicht.

2. Herstellung eines Wärmedämmschichtsystems (WDS) Der unter 1. über die Festkörperreaktion hergestellte Wärmedämmstoff mit der Zusammensetzung Ba (Mg_{1/3}Ta_{2/3}) O₃ kann weiter über die Sprühtrocknung granuliert und anschließend über thermische Spritzverfahren wie das atmosphärische Plasmaspritzen (APS) zu einem WDS-System verarbeitet werden. Dazu werden Nickel- oder Kobaltbasislegierungen über (Vakuum-) Plasmaspritzen zunächst mit einer MCrAlY (M = Co, Ni) Haftvermittlerschicht versehen (Dicke der Schicht ca. 50 - 500 µm). Anschließend wird über atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) die Wärmedämmschicht aus dem erfindungsgemäßen Material in einer Schichtdicke von ca. 50 - 3000 µm aufgebracht. Alternativ kann man auch eine Zweilagen-Wärmedämmschicht herstellen, indem zuerst eine Lage aus dem Standard-WDS Werkstoff YSZ aufgebracht wird und als

15

10

5

20

25

30

.15

. 20

25

oberste Lage der erfindungsgemäße Wärmedämmstoff, z. B. Ba $(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BMT) abgeschieden wird.

3. Alternative Herstellung einer Wärmedämmschicht (WDS) In einer weiteren Ausgestaltung und als Alternative zum Plasmaspriten kann auch eine PVD-Herstellung gewählt werden. Dazu werden zunächst Ingots z. B. über das Verpressen und Sintern von kalzinierten Pulvern aus La(Al_{1/4}Mg_{1/2}Ta_{1/4})O₃ gefertigt. Anschließend erfolgt die EB-PVD Beschichtung mit dem neuen Werkstoff von Substraten aus Nickel- oder Kobaldbasislegierungen, die vorab mit (Pt) Aluminidschichten - hergestellt über Gasphasenreaktionen oder mittels PVD - versehen wurden. Auch hier kann alternativ zuerst eine Lage aus YSZ und dann erst die neue Wärmedämmschicht aufgebracht werden.

Liste der verwendeten Abkürzungen:

WDS = Wärmedämmschicht

YSZ = Yttrium teil stabilisiertes Zirkonoxid

APS = atmosphärisches Plasmaspritzen

PVD -- (physical vapor deposition) -- physikalische

Vakuumabscheidung

Vakuumabscheidung.

BMT = Ba(Mg, Ta) O_3

15

25

Patentansprüche

 Wärmedämmschicht umfassend ein Material mit einer komplexen Perowskitstruktur, mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 2500°C, mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizieneten von mehr als 8*10⁻⁶ K⁻¹ sowie mit einer Sintertemperatur von mehr als 1400°C,

dadurch gekennzeichnet, dass das Material eine Perowskit-Struktur der allgemeinen Formel

 $A_{1+r} \ (B'_{1/3+x}B''_{2/3+y}) \ O_{3+z} \qquad \text{mit} \ A = Ba, Sr, Ca, \\ B' = Mg, \\ B'' = Ta, Nb$

oder

 A_{1+r} (B'_{1/2+x}B''_{1/2+y}) O_{3+z} mit A = Ba, Sr, Ca, B' = Al, La, B'' = Ta, Nb, aufweist und wobei -0,1 < r, x, y, z < 0,1 ist.

- 2. Wärmedämmschicht nach vorhergehendem Anspruch 1, bei dem das Material eine Zusammensetzung gemäß r, x, y, z = 0 aufweist.
- 3. Wärmedämmschicht nach einem der vorhergehenden Anspüche 1 bis 2, umfassend ein Material mit der Zusammensetzung Ba $(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$.
- 4. Wärmedämmschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, die auf der Oberfläche eines Bauteils angeordnet ist.
- 5. Wärmedämmschicht nach vorhergehendem Anspruch 4 auf der Oberfläche eines Bauteils, wobei zwischen dem Bauteil und der Wärmedämmschicht eine oder mehrer

Zwischenschichten aus keramischen, glasigen oder metallischen Werkstoffen angeordnet sind.

- 6. Wärmedämmschicht nach vorhergehendem Anspruch 5, wobei zwischen dem Bauteil und der Wärmedämmschicht eine MCrAlY-Legierung mit M = Co, Ni als Material für die Zwischenschicht angeordnet ist.
- 7. Wärmedämmschicht nach vorhergehendem Anspruch 5, wobei zwischen dem Bauteil und der Wärmedämmschicht eine (Platin-)Aluminidschicht als Material für eine Zwischenschicht angeordnet ist.

Zusammenfassung

Wärmedämmschicht aus einem komplexen Perowskit

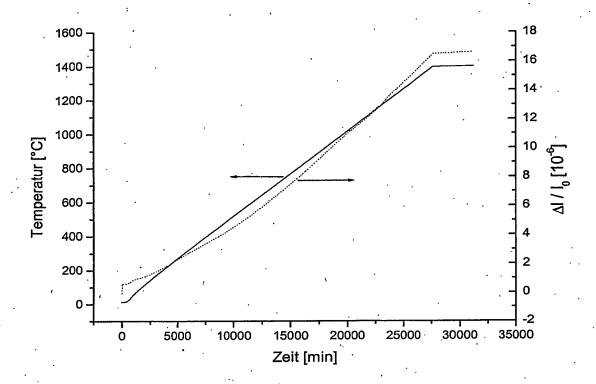
Die Erindung betrifft eine Wärmedämmschicht aus einem Wärmedämmstoff mit einer komplexen Perowskitstruktur, mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 2500°C, mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizieneten von mehr als $8*10^{-6}$ K⁻¹ sowie mit einer Sintertemperatur von mehr als 1400° C, der durch eine Perowskit-Struktur der allgemeinen Formel A_{1+r} (B'_{1/3+x}B''_{2/3+y}) O_{3+z} oder A_{1+r} (B'_{1/2+x}B''_{1/2+y}) O_{3+z} gekennzeichnet ist. Als Elemente sind geeignet für A = Ba, Sr, Ca, für B' = Mg und für B'' = Ta, Nb, wobei -0,1 < r, x, y, z < 0,1 ist.

Besonders vorteilhaft hat sich dabei als Material für die Wärmedämmschicht der Wärmedämmstoff BMT mit der speziellen Zusammensetzung Ba $(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ herausgestellt.

Die erfindungsgemäßen Wärmeschutzschichten sind für den Einsatz mit oder ohne Zwischenschichten auf der Oberfläche von temperaturbelasteten Bauteilen geeignet.

10

15



Figur 1

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.